

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11302376 A

(43) Date of publication of application: 02 . 11 . 99

(51) Int. Cl

C08G 73/10

(21) Application number: 10107728

(71) Applicant: UBE IND LTD

(22) Date of filing: 17 . 04 . 98

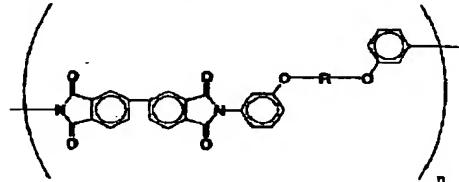
(72) Inventor: SHIOTANI AKINORI
KODA MASAFUMI

(54) SOLUBLE POLYIMIDE AND ITS PRODUCTION

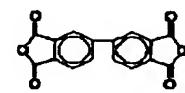
COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

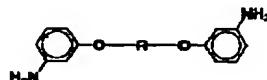
PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject polyimide having a specific recurring unit, soluble in organic solvents, excellent in molding processability and heat resistance and useful as a coating, or the like, for an interlayer insulation film of a multilayered substrate, a liquid crystal oriented film, a color filter protective film or the like.



I



II



III

SOLUTION: A polyimide having a recurring unit represented by formula I (R is a 3-9C, a 11C or a 12C alkane) is obtained. The polyimide is produced by polymerizing 3,3',4,4'-biphenyltetracarbocyclic dianhydride having preferably 303-305°C melting point and represented by formula II with an α,ω -bis(3-aminophenoxy)alkane represented by formula III in a molar ratio within the range of preferably 0.95-1.05 based on the tetracarboxylic dianhydride and imidating the resultant polymer at 80-300°C for 1-200 h. The logarithmic viscosity of the resultant polyimide is preferably 0.4-1.5. A dicarboxylic acid anhydride (e.g. succinic anhydride) in an amount of preferably 0.1-1 mol.% based on the tetracarboxylic dianhydride can be mixed for use.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302376

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 G 73/10

識別記号

F I

C 0 8 G 73/10

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平10-107728

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(22)出願日 平成10年(1998)4月17日

(72)発明者 塩谷 陽則

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 幸田 政文

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(54)【発明の名称】 可溶性ポリイミドおよびその製造法

(57)【要約】

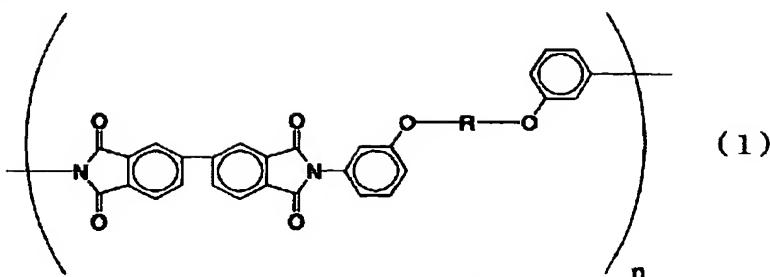
【課題】 耐熱性が高く有機溶媒に可溶である新規な可溶性ポリイミドを提供する。

【解決手段】 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と α , ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカン(ただし、炭素数: 3-9、11または12)とから得られるポリイミド、およびその製造法に関する。

1

【特許請求の範囲】

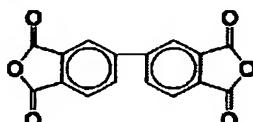
【請求項1】 下記一般式(1)



(式中、Rは炭素数3～9、11または12のアルカン基である。)で示される繰り返し単位を有する可溶性ポリイミド。

【請求項2】 下記式(2)

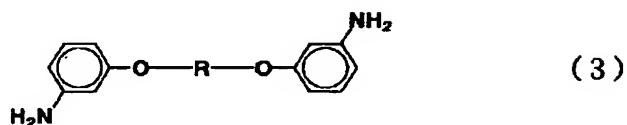
【化2】



で示される3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と下記式(3)

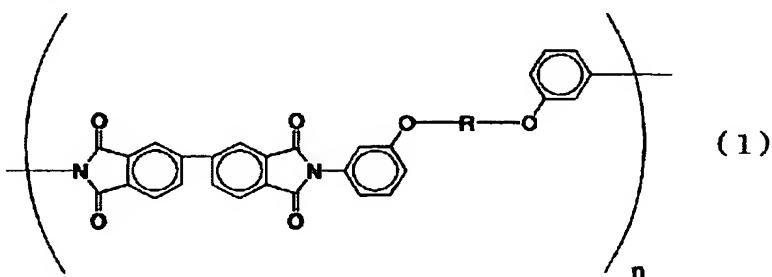
※ポン酸二無水物と下記式(3)

【化3】



(式中、Rは前記と同じである。)で示される α 、 ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンとを重合、イミド化させることを特徴とする下記一般式(1)

【化4】



(式中、Rは前記と同じである。)で示される繰り返し単位を有する可溶性ポリイミドの製造法。

【請求項3】 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の融点が303～305℃である請求項2に記載の可溶性ポリイミドの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は新規なポリイミドに関し、さらに詳しくは、この発明は有機溶媒に可溶で成形加工性および耐熱性に優れたものであり、多層基板用の層間絶縁膜や液晶配向膜、カラーフィルター保護膜などのコーティング用途などに使用されるポリイミドおよびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは優れた耐熱性、耐溶剤性を有するため、電気電子産業分野に広く使用されている。しかし、優れた耐溶剤性を示すために、通常は前駆体であるポリアミド酸溶液を塗布し、高温加熱により脱水閉環させることでポリイミドを得ている。そのため、加工性の点において、決して優れているとはいはず、塗布により被覆する場合にも、高温での処理が必要となり、用途が限定されている。

【0003】 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分として用い、 α 、 ω -ビス(4-アミノフェノキシ)アルカンあるいは1,10-ビス(3-アミノフェノキシ)デカンをジアミン成分に用いたポリイミドがPolymer, 36, 1893 (1995)に報告されている。しかしながら、これらのポリイミドは結晶性、もしくは液晶性を示すため、高い融点を持ち、加工性に優れているとはいはず、有機溶媒への可溶性も、必ずしも満足できない。

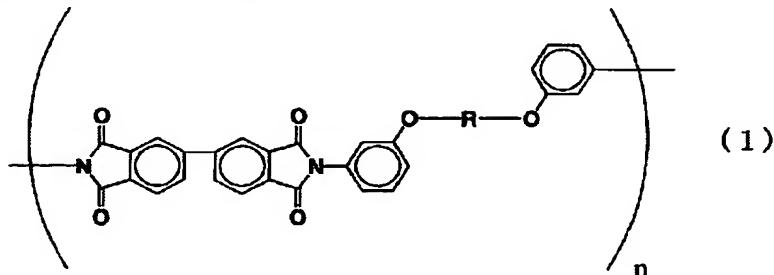
【0004】 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を酸成分として用い、 α 、 ω -ビス(4-アミノフェノキシ)アルカンをジアミン成分に用いたポリイミドがJ. M. S. PURE APPL. CHEM., A33 (4), 477 (1996)、あるいはHigh Perform. Polym., 7, 23 (1995)に報告されている。しかしながら、これらのポリイミドは結晶性であり、有機溶媒に対して溶解性を示さない。

【0005】さらに、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、もしくはピロメリット酸二無水物を酸成分に用い、1,12-ビス(4-アミノフェノキシ)ドデカンと、p-フェニレンジアミンもしくは

4, 4' -ジアミノジフェニルメタンをジアミン成分に用いたポリイミドが特開平8-114808号公報に開示されている。

【0006】

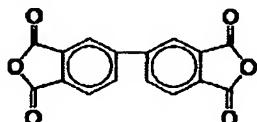
【発明が解決しようとする課題】この発明の課題は、耐熱性を有し、かつ有機溶媒に可溶で加工性に優れたポリ*



(式中、Rは炭素数3~9、11または12のアルカン基である。)で示される繰り返し単位を有する可溶性ポリイミドに関する。また、この発明は、下記式(2)

【0009】

【化6】

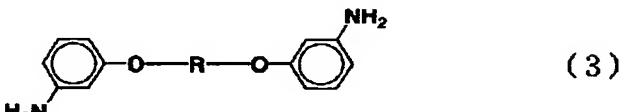


(2)

で示される3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と下記式(3)

※【0010】

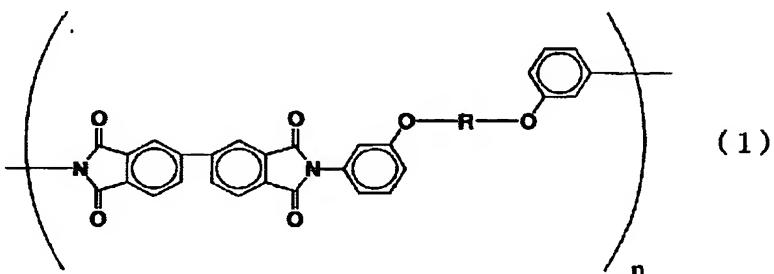
【化7】



(式中、Rは前記と同じである。)で示されるα, ω-ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンとを重合、イミド化させることを特徴とする下記一般式(1)

【0011】

【化8】



(式中、Rは前記と同じである。)で示される繰り返し単位を有する可溶性ポリイミドの製造法に関する。

【0012】この発明においては、芳香族テトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(好適には融点が303~305℃である。)またはその誘導体(酸、酸エチル)を使用する。この発明のポリイミドの有機溶媒への可溶性、加工性を損なわない範囲で他のテトラカルボン酸二無水物を混合して用いることができる。使用されるテトラカルボン酸二無水物としては、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 -シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 -シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 1 -ビス(2, 3 -ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3 -ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 -ジカルボキシフェニル)

ニル)メタン二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2 -ビス(3, 4 -ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 -ビス(2, 3 -ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 -ビス(3, 4 -ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3 -ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2 -ビス(2, 3 -ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3 -ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4 -ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4 -ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3 -ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4 - (p -フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4, 4 - (m -フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、1, 2, 5, 6 -ナフタレンジカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 -ナフタレンジカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 -ナフタ

ンジカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。これら他のテトラカルボン酸二無水物の使用割合は、全テトラカルボン酸成分中20モル%以内であることが好ましい。

【0013】また、この発明のポリイミドを構成するジアミン成分は、式(3)の一般式で示されるアルカンの炭素数が2-9、11または12個、好ましくは3-9個、11または12個の α , ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンである。これらのジアミンは、例えばm-ニトロフェノールと α , ω -ジプロモアルカンとを水酸化カリウム存在下で縮合させて、 α , ω -ビス(3-ニトロフェノキシ)アルカンを合成し、次いでこれを、例えばPd/C触媒存在下で水素還元することによって得られる。例えば、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ブタン、1, 5-ビス(3-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 7-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 8-ビス(3-アミノフェノキシ)オクタン、1, 9-ビス(3-アミノフェノキシ)ノナン、1, 11-ビス(3-アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 12-ビス(3-アミノフェノキシ)ドデカンなどが挙げられる。これらの α , ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンは、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。

【0014】さらに、この発明のポリイミドの有機溶媒の可溶性、加工性を損なわない範囲で、他のジアミンを混合して用いることができる。使用される他のジアミンとしては、例えば、ジアミノメタン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、ジアミノウンデカン、ジアミノドデカン、ジアミノシクロプロパン、ビス(アミノメチル)シクロプロパン、ジアミノシクロブタン、ジアミノシクロペンタン、ジアミノシクロヘキサン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビシクロヘキシルジアミン、2, 2-ビス(3-アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、キシリレンジアミン、ジクロロベンジジン、ジメチルベンジジン、ジメトキシベンジジン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルスルホキシド、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジ

アミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテルなどが挙げられる。これらのジアミンは、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。また、これらのジアミンの使用量は全ジアミンの20モル%以下であることが好ましい。

【0015】上記テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分の使用量は、テトラカルボン酸二無水物成分に対してジアミン成分を、モル比で0.9~1.1の範囲内で使用することが好ましい。この範囲外でポリイミドを製造した場合には、得られたポリイミドの機械的強度が著しく低下する。特に0.95~1.05の範囲内でポリイミドを製造することが望ましい。このとき、得られるポリイミドの対数粘度(η_{inh})は0.3~2.0の範囲内にあるのが望ましい。より好ましくは0.4~1.5の範囲内である。0.3未満であると、得られるポリイミドの機械的強度が著しく低下する。また、2.0より大きいと、フィルム化が困難である。

【0016】また、ポリイミドを製造する際にジカルボン酸無水物を混合して用いることができる。使用されるジカルボン酸無水物としては、サクシン酸無水物、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水フタル酸、2, 3-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3, 4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、2, 3-ビフェニルジカルボン酸無水物、3, 4-ビフェニルジカルボン酸無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルスルホン無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルスルホン無水物、3, 4-ジ

カルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、1, 2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 2-アントラセンジカルボン酸無水物、2, 3-アントラセンジカルボン酸無水物、1, 9-アントラセンジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらのジカルボン酸無水物は、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。また、これらのジカルボン酸無水物は、使用するテトラカルボン酸二無水物に対して0. 1~5モル%であることが好ましい。5モル%より多く使用した場合には、生成するポリイミドの機械的強度が著しく低下する。より好ましくは0. 1~1モル%の範囲内である。

【0017】また、ポリイミドを製造する際にモノアミンを混合して用いることができる。使用されるモノアミンとしては、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロノニルアミン、シクロデシルアミン、シクロウンデシルアミン、シクロドデシルアミン、アミノビシクロヘキサン、アニリン、トルイジン、キシリジン、クロロアニリン、プロモアニリン、ニトロアニリン、アニシジン、フェネチジン、アミノベンツアルデヒド、アミノベンゾトリフルオリド、アミノベンゾニトリル、2-アミノビフェニル、アミノフェニルフェニルエーテル、アミノベンゾフェノン、アミノフェニルフェニルスルフィド、アミノフェニルフェニルスルホン、ナフチルアミン、アミノアントラセンなどが挙げられる。これらのモノアミンは、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。また、これらのモノアミンは、使用するジアミン成分に対して0. 1~5モル%であることが好ましい。5モル%以上使用した場合には、生成するポリイミドの機械的強度が著しく低下する。より好ましくは0. 1~1モル%の範囲内である。

【0018】これらのテトラカルボン酸二無水物とジアミンを用いてポリイミドを製造する手段に特に制限はない。例えば、(a1) テトラカルボン酸二無水物とジアミンを有機溶媒中で重合、加熱脱水、イミド化する方法、

(a2) テトラカルボン酸二無水物とジアミンを縮合触媒存在下の有機溶媒中で化学閉環、イミド化する方法などの公知の手法を用いることができる。この際に用いられる溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、テトラメチル尿素、ヘキサメチ

ルホスホルアミド、フェノール、クレゾール、キシレン、クロロフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グライム、ジグライム、トリグライムなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。溶媒の使用量に特に制限はないが、生成するポリイミドの含量が5~20重量%以下とするのが望ましい。

【0019】加熱によるイミド化は、通常80~300°C程度の温度で行う。化学閉環によるイミド化は室温~200°Cで行い、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物およびビリジン、ピコリン、イミダゾール、キノリン、トリエチルアミン、などを添加して反応させる。イミド化は通常常圧で行うが、加圧下もしくは減圧下で行うこともできる。反応時間は1~200時間である。このようにして得られたポリイミド溶液をそのまま使用してもよく、あるいは貧溶媒中に投じてポリイミドを析出させる。このとき用いられる貧溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、キシレン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの溶媒が挙げられる。これら貧溶媒の使用量に特に制限はないが、イミド化に使用した溶媒量の5~100倍程度が好ましい。さらに好ましくは、20~50倍程度である。イミド化に使用した溶媒量の5倍未満の貧溶媒のもとでポリイミドを析出させると、析出したポリイミド粉末から溶媒が完全には除去されない。溶媒の除去のためには、さらに多量の貧溶媒を使用してもさしつかえない。析出したポリイミド粉末は、ロ過、洗浄、乾燥を行う。

【0020】ポリイミド溶液あるいはポリイミド粉末から、ポリイミド成形体を製造する製造方法に特に制限はない。例えば、(b1) ポリイミド溶液の流延塗布によるフィルムの製造、(b2) プレス成形によるフィルムおよびシートの製造、(b3) 押出し成形によるフィルムおよびシートの製造、(b4) 射出成形による成形体の製造、など公知の製造法が適用できる。

【0021】また、流延塗布によりポリイミドフィルムを作製するとき、(c1) ポリイミド粉末を再び溶媒に溶解させ、ガラス板等の平滑な表面に塗布し、溶媒を蒸発させてフィルムを得る方法、(c2) ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液をガラス板等の平滑な表面に塗布し、溶媒を蒸発させてイミド化させてフィルムを得る方法、(c3) ポリイミド製造の際のポリイミド溶液を粉末として析出させることなく、そのままガラス板等の平滑な表面に塗布し、溶媒を蒸発させてフィルムを得る方法、などの公知の方法を用いることができる。このとき用いられる溶媒は、ジクロロメタン、クロロホルム、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、テトラメチル尿素、ヘキ

サメチルホスホルアミド、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グライム、ジグライム、トリグライムなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。溶媒の使用量に特に制限はないが、作業上の見地から生成するポリイミドが15~25重量%とするのが望ましい。

【0022】これらのドープをガラス板等の平滑な表面に流延塗布して薄膜として、室温から徐々に加熱することにより、ポリイミドフィルムを得ることができる。この時の加熱温度に特に制限はないが、300℃まで十分である。また、このポリイミドの製造は、通常、常圧で行われるが、減圧下で行ってもかまわない。このようにして得られるポリイミドは有機溶媒に可溶で成形加工性に優れ、さらに耐熱性に優れたものであり、多層基板の接着剤、液晶配向膜、カラーフィルター保護膜などのコーティング用途などの使用される。得られるポリイミドフィルム（あるいは膜、肉厚成形体）は引張強度が550~850kg/cm²と十分高く、実用に供しうる。

【0023】

【実施例】以下、実施例により、本発明のポリイミドの製造およびそのフィルムの製造法について詳細説明する。なお、モノマーの融点はセイコーインスツルメンツ株式会社製SSC5200RDSC220Cを用いて、窒素中10℃/分の昇温速度でDSCを測定し、吸熱ピークの頂点から決定した。実施例中の、対数粘度(η_{inh})、ガラス転移温度(T_g)、5%重量減少温度(T_{d^{5%}})および機械的強度についての評価は、次のように行った。得られたポリイミドの対数粘度(η_{inh})は30℃の0.5g/dLのm-クレゾール溶液において、下記式により求めた。

$$\eta_{inh} = [1n(T_1/T_0)]/C$$

T₁：溶液の落下時間(sec)

T₀：溶媒の落下時間(sec)

C：溶液のポリマー濃度(g/dL)

得られたポリイミドフィルムのガラス転移温度(T_g)は、セイコーインスツルメンツ株式会社製SSC5200RDSC220Cより、窒素中10℃/分の昇温速度で測定した。得られたポリイミドフィルムの5%重量減少温度(T_{d^{5%}})は、セイコーインスツルメンツ株式会社製SSC5200TG/DTA320により、10℃/分の昇温速度で測定した。得られたポリイミドフィルムの機械的強度は、幅4mmのサンプルを用い、オリエンテック社製テンションAR6000シリーズ、万能引張試験機UTM-I1-20、フラットタイプ自動平衡式記録計R-840を用い、チャック間30mm、引張速度2mm/分の条件で測定した。

【0024】合成例1

窒素置換した四つロフラスコに、攪拌機、窒素導入管、水分離器付きの還流冷却器、共栓を取り付け、m-ニトロフェノール(m-NP)31.31g(225.1mmol)、水酸化カリウム(KOH)12.64g(225.3mmol)、ジメチルスルホキシド(DMSO)59mL、トルエン60mLを入れた。100℃に加温し、均一溶液とした後、1時間かけて180℃に昇温し、180℃で15分間保持し、トルエンと共に沸する水を留去した後、トルエンも留去し、室温まで冷却した。留去した水の量は4.8mLであった。四つロフラスコから水分離器および共栓をはずし、共栓部には滴下ロートを取り付けた。滴下ロートに1,6-ジプロモヘキサン(DBrH)25.43g(104.2mmol)を入れ、室温で1時間かけてDBrHを滴下した。滴下終了後、反応溶液を60℃まで昇温し、2時間反応した後、150℃まで1時間かけて昇温し、150℃で1時間保持した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、水1000mL中に投入した。析出物を濾過し、水で十分洗浄した後、メタノール200mLで再び洗浄し、DMSO47mLから再結晶した。この再結晶物を還流下のトルエン中において活性炭処理した後、再びDMSO38mLから再結晶した。濾過し120℃で3時間真空乾燥して、22.43g(59.72%)の黄色い針状結晶を得た。この1,6-ビス(3-ニトロフェノキシ)ヘキサン(BMNH)の元素分析結果を次に示す。この結晶の融点は134.6℃であった。

計算値 C: 60.0 H: 5.6 N: 7.8

実測値 C: 60.3 H: 5.7 N: 7.8

【0025】合成例2-5

30 1,6-ジプロモヘキサン(DBrH)に代えて、1,5-ジプロモペンタン(DBrPe)、1,8-ジプロモオクタン(DBrO)、1,9-ジプロモノナン(DBrN)、あるいは1,12-ジプロモドデカン(DBrDo)を用いて、合成例1に準拠して、それぞれ、 α , ω -ビス(3-ニトロフェノキシ)アルカン(BMN)を合成した。その結果を表1に示す。

【0026】合成例6

300mLオートクレーブのガラス製内筒管に、合成例1において合成した1,6-ビス(3-ニトロフェノキシ)ヘキサン(BMNH)20.95g(55.64mmol)、触媒の5%Pd/C 2.37g、テトラヒドロフラン(THF)50mLを入れた後、水素置換した。水素69kg/cm²で加圧した。オートクレーブを100℃に加温し、4時間反応した。反応終了後、Pd/Cを濾別した後、エバボレーターにより濾液からTHFを留去した。残った固形分をエタノール40mLから再結晶した。再結晶物を濾過し、60℃で6時間真空乾燥して14.91g(89.21%)の黄色い針状結晶を得た。この1,6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン(BMAH)の元素分析結果を次に示す。この

50

結晶の融点は92.3℃であった。

計算値 C: 72.0 H: 8.1 N: 9.3

実測値 C: 71.7 H: 8.0 N: 9.2

【0027】合成例7-10

1, 6-ビス(3-ニトロフェノキシ)ヘキサン(BMNH)に代えて、1, 5-ビス(3-ニトロフェノキシ)ペンタン(BMNPe)、1, 8-ビス(3-ニトロフェノキシ)オクタン(BMNO)、1, 9-ビス(3-ニトロフェノキシ)ノナン(BMNN)または1, 12-ビス(3-アミノフェノキシ)ドデカン(BMNDo)を用いて、合成例6に準拠して対応の α 、 ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカン(BMAR)を合成した。その結果を表2に示す。

【0028】実施例1

窒素置換した三つロフラスコに、攪拌機、窒素導入管、還流管を取り付け、合成例6で得た1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン(BMAH)0.538g(1.79mmol)とm-クレゾール5mlを入れ、均一溶液とした後、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA、融点: 303-305℃)0.527g(1.79mmol)を加え、200℃で6時間反応し、粘稠なポリイミド溶液を得た。反応終了後、得られたポリイミド溶液を、激しく攪拌している500mlのメタノール中に投入し、黄色の粉末を析出させた。この黄色粉末を濾別後、120℃で3時間真空乾燥して、0.88g(収率88.0%)のポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末の対数粘度(η_{inh})は1.215dL/gであった。

【0029】実施例2

窒素置換した三つロフラスコに、攪拌機、窒素導入管、還流管を取り付け、合成例7で得た1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン(BMAH)1.076g(3.58mmol)とN, N-ジメチルアセトアミド*

* (DMAc) 10mlを入れ、均一溶液とした後、前記の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)1.053g(3.58mmol)を加え、室温で2時間反応し、粘稠なポリアミック酸溶液から0.699gを分取し、DMAcで25mlに希釈し、粘度を測定した。合成したポリアミック酸の対数粘度(η_{inh})は0.870であった。得られたポリアミック酸溶液を濾過し、戦場したガラス板に225μmの厚さに塗布した。このガラス板を40℃で20分間予熱した後、200℃まで45分かけて昇温し、200℃で30分間乾燥、イミド化した。このガラス板を水中に浸漬することによりポリイミドフィルムを剥離し、厚さ24μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムは、Tgが153.2℃、Td^{5%}が449℃、降伏強度が830kg/cm²、破断強度が790kg/cm²、伸びが9.6%、初期弾性率が21700kg/cm²であった。

【0030】実施例3-6

1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン(BMAH)に代えて、1, 5-ビス(3-アミノフェノキシ)ペンタン(BMAPe)、1, 8-ビス(3-アミノフェノキシ)オクタン(BMAO)、1, 9-ビス(3-アミノフェノキシ)ノナン(BMAN)あるいは1, 12-ビス(3-アミノフェノキシ)ドデカン(BMADo)を用いて、実施例2と同様にして、ポリイミドフィルムを得た。また、得られたポリアミック酸溶液の粘度、ポリイミドフィルムの物性について評価した。これらの測定結果、評価結果をまとめて表3及び4に示す。なお、上記の各実施例で合成したポリイミドはすべてm-クレゾールに溶解した。

【0031】

【表1】

表1

| | m-NP | KOH | DBrR | DMSO | 収量 | 元素分析 C H N | 融点 (℃) |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|------------------|--------------------------------------|-----------|
| 合成例1 BMNH | 31.31g 225.1mmol | 12.64g 225.3mmol | 25.43g 104.2mmol | 59ml 59.72% | 22.43g 59.72% | 計算値 60.0 5.6 7.8 実測値 60.3 5.7 7.8 | 134.6 |
| 合成例2 BMNPe | 33.29g 239.3mmol | 13.50g 240.6mmol | 25.76g 112.0mmol | 60ml 51.91% | 20.14g 51.91% | 計算値 59.0 5.2 8.1 実測値 59.3 5.4 8.2 | 91.3 |
| 合成例3 BMNO | 28.16g 202.4mmol | 11.59g 206.6mmol | 25.02g 91.98mmol | 57ml 57.94% | 20.72g 57.94% | 計算値 61.9 6.2 7.2 実測値 61.5 6.1 7.4 | 80.9 |
| 合成例4 BMNN | 26.85g 193.0mmol | 10.74g 191.4mmol | 25.45g 88.97mmol | 56ml 53.27% | 19.07g 53.27% | 計算値 62.7 6.5 7.0 実測値 62.2 6.4 7.0 | 68.8 |
| 合成例5 BMNDo | 23.37g 168.0mmol | 9.40g 167.5mmol | 25.17g 76.71mmol | 54ml 61.79% | 21.07g 61.79% | 計算値 64.9 7.3 6.3 実測値 64.2 7.1 6.6 | 83.6 |

【0032】

【表2】

表2

| | BMNR | 5% Pd/C | THF | 水素 | 収量 | 元素分析 C H N | 融点 (°C) |
|----------------|------------------------------|---------|------|----------------------|------------------|--------------------------------------|------------|
| 合成例6 BMAH | BMNH 20.95g 55.64mmol | 2.37g | 50ml | 69kg/cm ² | 14.91g 89.21% | 計算値 72.0 8.1 9.3 実測値 71.7 8.0 9.2 | 92.3 |
| 合成例7 BMAPe | BMNPe 19.02g 54.92mmol | 2.34g | 50ml | 68kg/cm ² | 14.52g 92.33% | 計算値 71.3 7.7 9.8 実測値 71.5 7.7 9.7 | 117.4 |
| 合成例8 BMAO | BMNO 19.96g 51.39mmol | 2.19g | 50ml | 71kg/cm ² | 15.78g 93.49% | 計算値 73.1 8.6 8.5 実測値 73.2 8.7 8.5 | 103.3 |
| 合成例9 BMAN | BMNN 18.62g 46.27mmol | 1.97g | 50ml | 69kg/cm ² | 12.96g 81.79% | 計算値 73.7 8.8 8.2 実測値 73.5 8.8 8.0 | 110.7 |
| 合成例10 BMADo | BMNDo 20.00g 44.99mmol | 1.92g | 50ml | 65kg/cm ² | 15.98g 92.36% | 計算値 75.0 9.4 7.3 実測値 74.9 9.5 7.3 | 90.7 |

【0033】

【表3】

表3

| | s-BPDA | ジアミン | 溶媒 | η_{inh} | Tg | Td ^{°C} |
|------|--------------------|-----------------------------|----------------|--------------|---------|------------------|
| 実施例1 | 0.527g 1.79mmol | BMAH 0.538g 1.79mmol | m-クレゾール 5ml | 1.215 | 153.2°C | 449°C |
| 実施例2 | 1.053g 3.58mmol | BMAH 1.076g 3.58mmol | DMAc 10ml | 0.870 | 153.2°C | 449°C |
| 実施例3 | 1.081g 3.67mmol | BMAPe 1.052g 3.67mmol | DMAc 10ml | 0.811 | 164.6°C | 452°C |
| 実施例4 | 1.003g 3.41mmol | BMAO 1.120g 3.41mmol | DMAc 10ml | 1.110 | 137.9°C | 450°C |
| 実施例5 | 0.980g 3.33mmol | BMAN 1.140g 3.33mmol | DMAc 10ml | 0.823 | 131.5°C | 448°C |
| 実施例6 | 0.916g 3.11mmol | BMADo 1.197g 3.11mmol | DMAc 10ml | 0.888 | 115.6°C | 449°C |

【0034】

【表4】

表4

| | ジアミン | 降伏強度 (kg/cm ²) | 破断強度 (kg/cm ²) | 伸び (%) | 引張弾性率 (kg/cm ²) |
|------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|
| 実施例2 | BMAH | 830 | 790 | 96 | 21,700 |
| 実施例3 | BMAPe | 850 | 760 | 78 | 21,000 |
| 実施例4 | BMAO | 770 | 730 | 109 | 18,800 |
| 実施例5 | BMAN | 680 | 710 | 116 | 18,500 |
| 実施例6 | BMADo | 580 | 700 | 145 | 16,000 |

【0035】

【発明の効果】この発明によれば、耐熱性を有し、溶媒可溶性のポリイミドを提供することができる。

* 【0036】また、この発明の方法によれば、簡単な操作で、前記のポリイミドを製造することができる。

*